

**PCT**

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C10M 43/08, C10L 1/16, C07C 2/34, C08F 10/14, C07C 9/22</b>		<b>A2</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/67347</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 29. Dezember 1999 (29.12.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/03809 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 2. Juni 1999 (02.06.99)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 27 323.1 19. Juni 1998 (19.06.98) DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> RATH, Hans, Peter [DE/DE]; Friedhofstrasse 7, D-67269 Grünstadt (DE). MACH, Helmut [DE/DE]; Kaiserstrasse 43, D-69115 Heidelberg (DE).  <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, ZA, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
<b>(54) Title:</b> METALLOCENE-CATALYZED OLIGODECENES, THEIR PRODUCTION AND THEIR USE AS COMPONENT IN LUBRICANTS  <b>(54) Bezeichnung:</b> METALLOCENKATALYSIERT HERGESTELLTE OLIGODECENE, IHRE HERSTELLUNG UND IHRE VER- WENDUNG ALS KOMPONENTEN IN SCHMIERSTOFFEN  <b>(57) Abstract</b>  The invention relates to oligodecenes which are obtained by oligomerisation of linear 1-decene, whereby up to 40 mol %, in relation to the quantity of linear 1-decene, of other linear C <sub>8</sub> -C <sub>12</sub> -1-alkenes can be included by polymerization, in the presence of a titanium, zirconium or hafnium metallocene catalyst and an activator on a basis of aluminium-organic, boron-organic or carbo-cationic compounds, and which have possibly been hydrogenated following oligomerisation. Said oligodecenes have a number average molecular weight of between 500 and 200,000. The invention further relates to their use as components in lubricants, especially motor oils and transmission oils.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Verwendung von Oligodecenen, welche durch Oligomerisierung von linearem 1-Decen, wobei bis zu 40 mol-%, bezogen auf die Menge an linearem 1-Decen, weitere lineare C <sub>8</sub> - bis C <sub>12</sub> -1-Alkene mit einpolymerisiert werden können, in Gegenwart eines Titan-, Zirkonium- oder Hafnium-Metallocen-Katalysators und eines Aktivators auf Basis von aluminiumorganischen, bororganischen oder carbokationischen Verbindungen erhältlich sind und im Anschluß an die Oligomerisierung hydriert worden sein können, mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 500 bis 200.000 als Komponenten in Schmierstoffen, insbesondere Motorenölen und Getriebeölen.			

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## METALLOECNKATALYSIERT HERGESTELLTE OLIGODECENE, IHRE HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG ALS KOMPONENTEN IN SCHMIERSTOFFEN

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von metallocen-katalysiert hergestellten Oligodecenen mit einem zahlen-gemittelten Molekulargewicht von 500 bis 200.000 als Komponenten  
10 in Schmierstoffen, insbesondere in Motorenölen und Getriebeölen, sowie solche Schmierstoffe selbst. Da ein Teil dieser Oligodecene neue Stoffe darstellt, betrifft die Erfindung weiterhin diese neuen Oligodecene.

15 Hydrierte kurz- und mittelkettige Oligoalkene werden seit langem als Komponenten in synthetischen Schmierstoffen, z.B. Motorenölen, eingesetzt. Es handelt sich hierbei im wesentlichen um Di-, Tri- und Tetramere, die durch Oligomerisierung beispielsweise mit Bortrifluorid als Katalysator und Alkoholen wie Butanol oder  
20 Pentanol als Promotoren hergestellt werden. Diese Technologie führt jedoch nicht gezielt zu höhermolekularen, mit Vinyliden-doppelbindungen terminieren Oligomeren.

Aus der WO-A 93/24539 (1) sind Poly-1-olefine aus C<sub>3</sub>- bis  
25 C<sub>20</sub>-Olefinen wie Propen, 1-Buten, 1-Penten oder 1-Hexen mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 300 bis 10.000 bekannt, welche durch übliche Metallocen-Katalyse hergestellt werden. Eingesetzt werden die genannten 1-Olefine stets im Gemisch mit leichter flüchtigen gesättigten und ungesättigten Kohlenwasser-  
30 stoffen, beispielsweise werden ein technischer Butan/Buten-Strom oder technische isobutenhaltige Buten-Ströme ("Raffinat I/II" aus dem Steamcracker) verwendet. Die erhaltenen Poly-1-olefine eignen sich unter anderem auch als Bestandteil für Schmierstoffe.

35 In der EP-A 613 873 (2) werden metallocenkatalysiert hergestellte Oligomere aus linearen  $\alpha$ -Olefinen mit 8 bis 20 C-Atomen, z.B. technischem 1-Octen oder technischem 1-Dodecen, mit einem zahlen-gemittelten Molekulargewicht von 400 bis 3000 beschrieben. Solche Oligomere eignen sich gemäß (2) generell als Grundmaterial für  
40 Schmierstoffe, jedoch nicht mehr bei einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 6000 oder mehr.

Die WO-A 96/28486 (3) betrifft Copolymerisate aus ungesättigten Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden und Oligomeren von  
45 1-Olefinen mit 3 bis 14 C-Atomen, welche durch Metallocenkatalyse hergestellt werden können. Als 1-Olefin wird unter anderem auch n-Decen genannt. Das mittlere Molekulargewicht der Olefinoligo-

## 2

mere beträgt 300 bis 10.000. Die aus den ungesättigten Dicarbonsäure(anhydride)n und den Olefinoligomeren erhaltenen Copolymerisate eignen sich nach Derivatisierung mit Aminen als Kraft- und Schmierstoffadditive.

5

Aus der WO-A 96/23751 (4) sind mittels Metallocenkatalysatorsystemen hergestellte Olefinoligomere bekannt, welche auf linearen und ringförmigen C<sub>2</sub>- bis C<sub>12</sub>-Olefinen, z.B. 1-Decen, basieren. Ihr gewichtsgemittelttes Molekulargewicht ( $M_w$ ) liegt bei 100 bis 10 20.000 bei einer Molekulargewichtsverteilung  $M_w/M_N$  (Gewichtsmittelwert/Zahlenmittelwert) von 1,0 bis 2,4. Ihr Polymerisationsgrad liegt im Bereich von 2 bis 200. Diese Olefinoligomere lassen sich gemäß (4) mit den üblichen chemischen Reaktionen wie Hydroformylierung und/oder Hydroaminierung zu funktionalisierten 15 Verbindungen weiterverarbeiten, welche z.B. als Kraft- oder Schmierstoffadditive geeignet sind.

Die aus dem Stand der Technik bekannten Systeme genügen jedoch nur bedingt den heutigen hohen Anforderungen an Komponenten für 20 Getriebeöle und Motorenöle und andere Schmierstoffe, insbesondere das Viskosität-Temperatur-Verhalten ist noch verbesserungsbedürftig.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, den Mängeln des 25 Standes der Technik abzuhelpen.

Demgemäß wurde die Verwendung von Oligodecenen, welche durch Oligomerisierung von linearem 1-Decen, wobei bis zu 40 mol-%, bezogen auf die Menge an linearem 1-Decen, weitere lineares 30 C<sub>8</sub>- bis C<sub>12</sub>-1-Alkene mit einpolymerisiert werden können, in Gegenwart eines Titan-, Zirkonium- oder Hafnium-Metallocen-Katalysators und eines Aktivators auf Basis von aluminiumorganischen, bororganischen oder carbokationischen Verbindungen erhältlich sind und im Anschluß an die Oligomerisierung hydriert worden sein 35 können, mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 500 bis 200.000 als Komponenten in Schmierstoffen, insbesondere in Motoren- und Getriebeölen, vor allem in Mehrbereichs-Motorenölen und -Getriebeölen, gefunden.

40 Neben Motoren- und Getriebeölen kommen als Einsatzgebiete für die genannten Oligodecene insbesondere auch Hydraulikflüssigkeiten, Bettbahnöle, Kompressorenöle, Umlauföle, Kalanderoile, Walzöle und Schmierfette in Betracht.

45 In einer bevorzugten Ausführungsform werden die genannten Oligodecene mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht ( $M_N$ ) von 10.000 bis 200.000, vorzugsweise von 20.000 bis 150.000,

insbesondere von 25.000 bis 100.000, vor allem von 30.000 bis 80.000, besonders bevorzugt von 35.000 bis 60.000, wobei die Bestimmung von  $M_N$  üblicherweise durch Gelpermeationschromatographie (GPC) erfolgt, als Viskositätsindex-Verbesserer in vollsynthetischen, teilsynthetischen und mineralischen Motorenölen, insbesondere in derartigen Mehrbereichs-Motorenölen, eingesetzt, da sie ein deutlich günstigeres Fließverhalten bei hohen und vor allem bei tiefen Temperaturen bewirken. Bei tiefen Temperaturen, beispielsweise bei 0 bis -30°C (Inbetriebnahme des Motors bei Frost), bleiben die Motorenöle dünnflüssiger; bei hohen Temperaturen (Betriebstemperatur des Motors) bleiben sie ausreichend zähflüssig, damit der Schmierfilm nicht abreißt.

Unter (voll)synthetischen Motorenölen sollen insbesondere solche auf Basis von organischen Estern, synthetischen Kohlenwasserstoffen, Poly- $\alpha$ -olefinen und Polyolefinen (z.B. Polyisobuten) verstanden werden. Teilsynthetische Motorenöle sind Mischungen von Mineralölen mit synthetischen Motorenölen, insbesondere mit den oben genannten synthetischen Motorenölen. Die genannten Oligodecene lassen sich ebenso gut in nur auf Mineralölen basierenden Motorölen verwenden. Besonders interessant ist der Einsatz in den sogenannten Mehrbereichs-Motorenölen, welche für den Winter- und Sommerbetrieb von Motoren gleichermaßen geeignet sind.

Die genannten Motorenöle können für die verschiedensten Anwendungszwecke eingesetzt werden, insbesondere jedoch als Viertaktmotorenöle in Automobil- und Zweiradmotoren, Lokomotivdieselmotoren, etc.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die genannten Oligodecene mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht ( $M_N$ ) von 800 bis 50.000, vorzugsweise von 1000 bis 30.000, insbesondere von 1500 bis 20.000, vor allem von 2000 bis 15.000, wobei die Bestimmung von  $M_N$  üblicherweise durch Gelpermeationschromatographie (GPC) erfolgt, als Verdicker oder Viskositätsindex-Verbesserer in Getriebeölen, insbesondere in Mehrbereichs-Getriebeölen, eingesetzt. "Verdicker" und "Viskositätsindex-Verbesserer" sind in Bezug auf den Einsatz in Getriebeölen Synonyme. Unter Getriebeölen sind hier insbesondere Getriebeöle für den Automotivbereich, vor allem Schalt- und Automatikgetriebeöle, zu verstehen. Die Oligodecene weisen hierin eine sehr gute Verdickungswirkung sowie hohe Scherstabilität und sehr niedrige Tieftemperaturviskositäten auf. Hierin sind die anmeldungsgemäßen Oligodecene den üblicherweise für derartige Getriebeöle verwendeten Polymethacrylaten deutlich überlegen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die genannten Oligodecene mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht ( $M_N$ ) von 500 bis 5000, vorzugsweise von 650 bis 3500, insbesondere von 800 bis 2500, wobei die Bestimmung von  $M_N$  üblicherweise durch  
5 Gelpermeationschromatographie (GPC) erfolgt, als synthetische Schmierkomponente in Schmierstoffen, insbesondere in Motoren- und Getriebeölen, vor allem in Mehrbereichs-Motoren- und -Getriebeölen, eingesetzt. Als solche Motoren- und Getriebeöle kommen normalerweise die oben genannten in Betracht. Die Oligodecene  
10 zeichnen sich hierbei durch besonders niedrige Tieftemperaturviskositäten aus und sind den üblicherweise hierfür verwendeten Poly- $\alpha$ -olefinen deutlich überlegen. Zur Erhöhung der thermo-oxidativen Stabilität solcher synthetischen Schmierkomponenten werden die anmeldungsgemäßen Oligodecene meist in ihrer hydrier-  
15 ten Form eingesetzt, was allerdings in der Regel keinen Einfluß auf die viskosimetischen Daten hat.

Die Einsatzmenge der genannten Oligodecene in den Schmierstoffen, insbesondere in den Motorenölen bzw. Getriebeölen, beträgt  
20 üblicherweise 0,1 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 90 Gew.-%, vor allem 1 bis 85 Gew.-%, bezogen auf den Schmierstoff oder das Motorenöl bzw. Getriebeöl. Bei Verwendung als Viskositätsindex-Verbesserer in Motorenölen beträgt die bevorzugte Einsatzmenge 0,1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 20 Gew.-%, vor allem 1  
25 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Motorenöl. Bei Verwendung als Verdicker (Viskositätsindex-Verbesserer) in Getriebeölen beträgt die bevorzugte Einsatzmenge 0,5 bis 70 Gew.-%, insbesondere 1 bis 50 Gew.-%, vor allem 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Getriebeöl. Bei Verwendung als synthetische Schmierkomponente in Schmier-  
30 stoffen wie Motoren- und Getriebeölen beträgt die bevorzugte Einsatzmenge 1 bis 95 Gew.-%, insbesondere 5 bis 90 Gew.-%, vor allem 20 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 85 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 40 bis 85 Gew.-%, bezogen auf den Schmierstoff. Weitere übliche Additive wie Dispergatoren, Korro-  
35 sionsinhibitoren, Verschleißschutz-Komponenten, Detergentien, Antioxidantien, Friction Modifier und/oder Entschäumer (Schaum-inhibitoren) können in den hierfür üblichen Mengen in den Schmierstoffen oder Motoren- bzw. Getriebeölen mit anwesend sein.

40 Die wesentliche Monomerkomponente in den genannten Oligodecenen ist lineares 1-Decen, welches allein oder in Mischung mit bis zu 40 mol-%, insbesondere bis zu 20 mol-%, vor allem bis zu 5 mol-%, bezogen auf die Menge an 1-Decen, weiterer linearer  $C_8$ - bis  $C_{12}$ -1-Alkene (1-Octen, 1-Nonen, 1-Undecen und/oder 1-Dodecen)  
45 oligomerisiert werden kann. Diese 1-Alkene können in chemisch reiner Form (Reinheiten von üblicherweise 99 bis 99,9 Gew.-%) oder als technische Gemische in Reinheiten von üblicherweise 90

## 5

bis 99 Gew.-% eingesetzt werden, wobei bei den technischen Gemischen die restlichen Bestandteile normalerweise in etwa gleich flüchtige, polymersationsfähige oder nicht-polymerisationsfähige Komponenten (beispielsweise ungesättigte Isomere, Homologe oder gesättigte Kohlenwasserstoffe) sind. In der Regel sind die eingesetzten 1-Alkene praktisch frei von flüchtigen Komponenten, vor allem frei von flüchtigeren gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen, insbesondere solchen mit weniger als 8 C-Atomen; praktisch frei bedeutet, daß höchstens ein Anteil an solchen flüchtigen Komponenten von unter 1 Gew.-%, insbesondere unter 0,5 Gew.-%, auftreten kann.

Die zur Oligomerisierung verwendeten Systeme aus Metallocen-Katalysator und Aktivator sind übliche Katalysatorsysteme. Durch Variation der Struktur des Metallocens lassen sich in bekannter Weise die gewünschten Molekulargewichtsbereiche der Oligodecene einstellen. Die Oligomerisierung wird in der Regel in einem geeigneten Medium ("Reaktionsgemisch"), z.B. einem organischen Lösungsmittel, unter den hierfür üblichen Bedingungen durchgeführt.

An die Katalysatorsysteme werden keine besonderen Anforderungen gestellt, außer daß sie in dem Reaktionsgemisch weitgehend löslich sind. Das Reaktionsgemisch ist die Mischung, welche in der Zeit nach dem Zusammengeben aller Reaktionskomponenten bis spätestens zum Zerstören des Katalysatorsystems nach erfolgter Oligomerisierungsreaktion vorliegt.

Die Löslichkeit des Katalysatorsystems im Reaktionsgemisch wird durch die Messung der Trübung des Reaktionsgemisches analog DIN 38404 bestimmt. Eine weitgehende Löslichkeit des Katalysatorsystems liegt vor, wenn die Trübungszahl im Bereich von 1 bis 10, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 3, liegt.

Bei der Metallocenkomponente des Katalysatorsystems handelt es sich um Komplexe des Titans, Zirkoniums und Hafniums, bei denen das Metallatom M sandwichartig zwischen zwei gegebenenfalls substituierten Cyclopentadienyl-Gruppen gebunden ist, wobei die restlichen Valenzen des Zentralatoms M durch leicht austauschbare Abgangs- oder Abgangsgruppen  $X^1$ ,  $X^2$  abgesättigt sind.

Geeignete Metallocenkomplexe sind solche mit der allgemeinen Formel  $Cp_2MX^1X^2$ , in welchem M Titan, Zirkonium oder Hafnium, vorzugsweise Zirkonium, bedeuten.

## 6

Cp<sub>2</sub> stehen für ein Paar von gegebenenfalls substituierten Cyclopentadienyl-Liganden. Hierbei können beide Cyclopentadienyl-Liganden oder nur einer der beiden substituiert sein.

- 5 Für den Fall, daß die Substituenten C<sub>5</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkylgruppen bedeuten, sind die Cyclopentadienylringe üblicherweise symmetrisch substituiert. Dies bedeutet, daß sowohl Art, Anzahl als auch die Position der Alkyl-Substituenten des einen Cp-Ringes identisch ist mit Art, Anzahl und auch Position der Alkyl-Substituenten des  
10 zweiten Cp-Ringes. Die Anzahl der Alkylgruppen pro Cyclopentadienylring beträgt 1 bis 4.

- Geeignete C<sub>5</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkylreste sind die aliphatischen Reste Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl,  
15 Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl und Eicosyl sowie ihre Isomere, wie beispielsweise neo-Pentyl, iso-Octyl, sowie die cycloaliphatischen Reste Cyclopentyl und Cyclohexyl. Besonders gut geeignet ist n-Octadecyl.

20

Die gegebenenfalls C<sub>5</sub>- bis C<sub>30</sub>-alkylsubstituierten Cyclopentadienyleinheiten können aber auch mit je 1 bis 2 C<sub>4</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylenheiten substituiert sein, die zusammen mit der Cyclopentadienyleinheit ein anneliertes Ringsystem, wie beispielsweise das

- 25 Tetrahydroindenylsystem, bilden.

- Als substituierte Cyclopentadienyl-Liganden kommen aber auch solche Paare in Frage, in welchen mindestens einen Cyclopentadienyleinheit mit mindestens einer Organosilylgruppe -Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub> substituiert ist. R<sup>1</sup> bedeutet dann eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Kohlenstoff-organische Gruppe wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, neo-Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Cyclohexyl, Phenyl oder p-Tolyl. Bevorzugte Organosilylreste sind Trimethylsilyl und tert.-Butyldimethylsilyl, insbesondere Trimethylsilyl.  
35

Für den Fall der Organosilylsubstitution an den Cyclopentadienyleinheiten ist das symmetrische Substitutionsmuster nicht zwingend notwendig, aber auch nicht ausgeschlossen.

40

- Von besonderem Interesse sind solche Metallocen-Katalysatoren, bei denen beide Cyclopentadienyl-Liganden über ein Brückenglied miteinander verbunden sind. Solche Brückenglieder haben meist 1 bis 4 Atome (C-Atome und/oder Heteroatome wie Si, N, P, O, S, Se  
45 oder B) und gegebenenfalls Alkylseitenketten, z.B. 1,2-Ethyliden, 1,3-Propyliden oder Dialkylsilan-Brücken.



## 7

Als leicht austauschbare, formal negativ geladene Abgangs-  
atome oder Abgangsgruppen  $X^1$ ,  $X^2$  der Metallocenkomplexe der allgemeinen  
Formel  $Cp_2MX^1X^2$  seien genannt: Wasserstoff, Halogen wie Fluor,  
Brom, Iod und vorzugsweise Chlor. Darüber hinaus seien genannt:

- 5 Alkoholate wie Methanolat, Ethanolat, n- und i-Propanolat,  
Phenolat, Trifluormethylphenolat, Naphtholat und Silanolat.

Weiterhin empfehlen sich für  $X^1$ ,  $X^2$  besonders aliphatische  $C_1$ - bis  
 $C_{10}$ -Alkyl-Reste, insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl,  
10 Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, neo-Pentyl,  
Hexyl, vorzugsweise Methyl, tert.-Butyl und neo-Pentyl, desweite-  
ren alicyclische  $C_3$ - bis  $C_{12}$ -Kohlenwasserstoffreste wie Cyclo-  
propyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und insbesondere Cyclohexyl oder  
 $C_5$ - bis  $C_{20}$ -Bicycloalkyl wie Bicyclopentyl und insbesondere

- 15 Bicycloheptyl und Bicyclooctyl.

Als Substituenten  $X^1$ ,  $X^2$  mit aromatischen Struktureinheiten seien  
genannt  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, bevorzugt Phenyl oder Naphthyl, Alkyl-  
aryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest  
20 und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest wie beispielsweise Toly1 und  
Benzyl.

Einzelne Beispiele für geeignete Metallocenkomplexe sind: Bis(n-  
octadecylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(trimethylsilyl-  
25 cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(tetrahydroindenyl)zir-  
koniumdichlorid, Bis[(tert.-butyldimethylsilyl)cyclopenta-  
dienyl]zirkoniumdichlorid, Bis(di-tert.-butylcyclopentadie-  
nyl)zirkoniumdichlorid, (Ethyliden-bisindenyl)zirkoniumdichlorid,  
Ethyliden-bis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid und  
30 Bis[3,3(2-methyl-benzindenyl)]dimethylsilandiyl-zirkoniumdichlo-  
rid.

Die genannten Metallocenkomplexe können auf einfache Weise nach  
bekannten Verfahren, z.B. Brauer (Hrsg.): Handbuch der Präpara-  
35 tiven Anorganischen Chemie, Band 2, 3. Auflage, Seite 1395 bis  
1397, Enke, Stuttgart 1978, synthetisiert werden. Ein bevorzugtes  
Verfahren geht von den Lithiumsalzen der entsprechend substi-  
tuierten Cyclopentadienyle aus, welche mit den Übergangsmetallha-  
logeniden umgesetzt werden.

40

Zweckmäßigerweise wird nur ein Metallocenkomplex in der Oligome-  
risierungsreaktion eingesetzt, es ist aber auch möglich,  
Mischungen verschiedener Metallocenkomplexe zu verwenden.

- 45 Neben den Metallocenkomplexen enthalten die Katalysatorsysteme  
noch Aktivatoren, die an sich bekannt sind und im Schrifttum auch  
Cokatalysatoren genannt werden. Im allgemeinen alkylieren sie die

## 8

- Übergangsmetallkomponente des Katalysatorsystems und/oder abstrahieren einen Liganden X von der Übergangsmetallkomponente, so daß letztendlich ein Katalysatorsystem für die Oligomerisierung von olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen entstehen kann. Für diese Aufgabe sind im allgemeinen metallorganische Verbindungen der 1. bis 3. Hauptgruppe oder der 2. Nebengruppe des Periodensystems geeignet, jedoch können auch andere Akzeptorverbindungen wie beispielsweise Carbokationen-Salze eingesetzt werden.
- 10 Im vorliegenden Fall gut geeignete Aktivatorverbindungen sind aluminiumorganische und bororganische Verbindungen sowie Carbokationen-Salze. Bevorzugt werden offenkettige oder cyclische oligomere Alumoxanverbindungen, die durch Umsetzung von Aluminiumtrialkyl, insbesondere Trimethyl- oder Triethylaluminium, mit Wasser erhalten werden können.

- Als Cokatalysatoren sind im allgemeinen auch Aluminiumorganyle der allgemeinen Formel  $Al(R^2)_3$  geeignet, wobei  $R^2$  Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl, vorzugsweise  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl oder Butyl, bedeutet. Darüber hinaus kann  $R^2$  auch für Arylalkyl oder Alkylaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest stehen.

- Weiterhin sind Aluminiumalkyle  $Al(R^2)_3$  geeignet, in denen  $R^2$  außer den oben definierten Resten noch Fluor, Chlor, Brom oder Iod bedeuten kann, mit der Maßgabe, daß mindestens ein Rest  $R^2$  ein C-organischer Rest oder ein Wasserstoffatom ist. Besonders bevorzugte Verbindungen sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Di-isobutylaluminiumhydrid und Diethylaluminiumchlorid.

- Außerdem sind als Aktivatoren noch bororganische Verbindungen gut geeignet, beispielsweise Tris-arylborverbindungen, bevorzugt Tris(pentafluorophenyl)bor, weiterhin Salze von Carboniumionen, bevorzugt Triphenylmethylnetraarylborat, insbesondere Triphenylmethylnetra(pentafluorophenyl)borat.

- Die genannten Al-, B- oder C-Verbindungen sind bekannt oder in an sich bekannter Weise erhältlich.
- 40 Als Aktivatoren können sie für sich allein oder als Mischungen im Katalysatorsystem eingesetzt werden.

## 9

Vorzugsweise setzt man die Aktivatorkomponente im molaren Überschuß bezüglich des Metallocenkomplexes ein. Das Molverhältnis von Aktivator zu Metallocenkomplex beträgt im allgemeinen 100 : 1 bis 10.000 : 1, vorzugsweise 100 : 1 bis 1.000 : 1:

5

Die Bestandteile der beschriebenen Katalysatorsysteme können in beliebiger Reihenfolge einzeln oder als Gemisch in den Oligomerisierungsreaktor eingebracht werden. Vorzugsweise wird der Metallocenkomplex mit mindestens einer Aktivatorkomponente vor dem

10 Eintritt in den Reaktor gemischt, das bedeutet voraktiviert.

Die Herstellung der Oligodecene kann in den üblichen, für die Oligomerisation von Olefinen verwendeten Reaktoren entweder diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich durchgeführt werden.

15 Geeignete Reaktoren sind u.a. kontinuierlich betriebene Rührkessel, wobei man gegebenenfalls auch eine Reihe von mehreren hintereinander geschalteten Rührkesseln verwenden kann.

Die Oligomerisation kann in einer Suspension, in flüssigen Monomeren und in inerten Lösungsmitteln durchgeführt werden. Bei der Oligomerisation in Lösungsmitteln werden insbesondere flüssige organische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Ethylbenzol oder Toluol verwendet. Vorzugsweise werden die Oligomerisierungen in einem Reaktionsgemisch durchgeführt, in welchem das flüssige Monomere

20 im Überschuß vorliegt.

Da die Oligomerisierung in der Regel bei Temperaturen von -20°C bis 200°C, insbesondere von 0 bis 140°C, vor allem bei 30°C bis 110°C, vorgenommen wird, kann man sie meist im Niederdruck- oder

30 Mitteldruckverfahren durchführen. Die Menge an eingesetztem Katalysator ist nicht kritisch.

Die durch Metallocenkatalyse hergestellten Oligodecene enthalten aufgrund des Oligomerisierungs-Mechanismus ungesättigte Doppelbindungen, hierbei ist der Anteil an endständigen Vinyliden-

35 Doppelbindungen besonders hoch. Falls diese Doppelbindungen bei der Verwendung als Motorenöl- oder Schmieröl-Komponenten stören sollten, können sie durch übliche Hydrierverfahren in gesättigte Strukturen übergeführt werden.

40

Die erfindungsgemäß verwendeten Oligodecene weisen das oben genannte zahlengemittelte Molekulargewicht ( $M_N$ ) auf. Die Bestimmung des zahlengemittelten Molekulargewichtes erfolgt üblicherweise durch Gelpermeationschromatographie (GPC). Die Molekulargewichtsverteilung  $M_w/M_N$  (Gewichtsmittelwert/Zahlenmittelwert)

45 liegt im allgemeinen bei 1,3 bis 5, wobei eine enge Verteilung beispielsweise durch Extraktionsverfahren breiter verteilter

## 10

Proben entstehen und eine breite Verteilung auch durch Abmischungen erhalten werden kann. Werden einheitliche Katalysatorsysteme eingesetzt, liegt die Verteilung im allgemeinen bei 1,5 bis 3,0. Unter Umständen kann eine breitere Verteilung vorteilhafter sein, denn für die gleiche Aufdickwirkung im Motoren- bzw. Schmieröl benötigt man meist bei enger Verteilung und gleichem Molekulargewicht mehr Oligomer. Auch für eine oft zusätzlich auftretende Dispergierwirkung im Motoren- bzw. Schmieröl kann eine breite Verteilung mit einer niedermolekularen Flanke in der Molekulargewichtsverteilung vorteilhaft sein. Weiterhin können sich auch durch Abmischungen erzeugte bimodale Verteilungen vorteilhaft auswirken. Auch engere Verteilungen können wegen besserer Scherstabilität vorteilhaft sein, insbesondere bei Getriebeölen.

## 15

Da ein Teil der beschriebenen Oligodecene (nämlich solche mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht ab 30.000) neue Stoffe darstellen, betrifft die vorliegende Erfindung weiterhin Oligodecene, welche durch Oligomerisierung von linearem 1-Decen, wobei bis zu 40 mol-%, bezogen auf die Menge an linearem 1-Decen, weitere lineare C<sub>8</sub>- bis C<sub>12</sub>-1-Olefine mit einpolymerisiert werden können, in Gegenwart eines Titan-, Zirkonium- oder Hafnium-Metalloccen-Katalysators und eines Aktivators auf Basis von aluminiumorganischen, bororganischen oder carbokationischen Verbindungen erhältlich sind und im Anschluß an die Oligomerisierung hydriert worden sein können, mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 30.000 bis 200.000, insbesondere von 35.000 bis 150.000.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung dieser Oligodecene, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man lineares 1-Decen oder eine Mischung aus linearem 1-Decen und bis zu 40 mol-%, bezogen auf die Menge an linearem 1-Decen, weiteren linearen C<sub>8</sub>- bis C<sub>12</sub>-1-Alkenen metallocenkatalysiert - wie oben beschrieben - oligomerisiert und gewünschtenfalls anschließend hydriert.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung weiter erläutern, ohne jedoch als Beschränkung verstanden zu werden. Prozentangabe beziehen sich - sofern nichts anderes angegeben ist - stets auf das Gewicht.

## Herstellungsbeispiele

## Beispiel 1:

Synthese eines Oligodecens mit  $M_N = 11.400$

5

In einem 1 l-Rührautoklav mit Doppelmantel aus V4A-Stahl wurden 400 ml lineares 1-Decen (Polymerqualität, 99,8 %) vorgelegt und auf 50°C geheizt. In einem Schlenkgefäß wurden 44 mg [Ethyliden-bis(tetrahydroindenyl)]zirkoniumdichlorid in 43,8 ml Methyl-

10 alumoxan (10 %ig in n-Hexan) gelöst, über eine Schleuse mit Stickstoff portionsweise in den Reaktor gedrückt und mit 30 ml Ethylbenzol nachgespült. Die Portionierung erfolgte so, daß der Kryostat, der die Reaktionswärme abführte, nicht überlastet wurde und die Reaktionstemperatur bei 50°C halten konnte. Es ergab sich  
15 eine Temperaturdifferenz zwischen Mantel und Reaktorinhalt von max. 40°C, die im Laufe von 2 bis 3 Stunden abklang. Nach 4 Stunden wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, der Autoklav entleert und mit aliquoten Mengen Cyclohexan verdünnt. Es wurde mit 100 ml 0,1 %iger Schwefelsäure und zweimal mit je 100 ml VE-Wasser  
20 gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und bis 225°C (2 mbar) ausdestilliert. Das Sumpfprodukt hatte eine Viskosität von 1100 mm<sup>2</sup>/s (100°C) und ein  $M_N$  nach GPC von 11.400. Die Ausbeute betrug 85 %, Der Vinylidendoppelbindungsgehalt 94 %.

## 25 Beispiel 2:

Synthese eines Oligodecens mit  $M_N = 45.000$

Analog zu Beispiel 1 wurde lineares 1-Decen (99,8 %) in Gegenwart von Bis[3,3(2-Methyl-benzindenyl)]dimethylsilandiyl-zirkonium-  
30 dichlorid in Methylalumoxan zu einem Oligodecen mit einem  $M_N$  nach GPC von 45.000 oligomerisiert.

## Beispiel 3:

Synthese eines Oligodecenes mit  $M_N = 3500$

35

Analog zu Beispiel 1 und 2 wurde mittels Bis(n-octadecylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid/Methylalumoxan ein Oligodecen mit einem  $M_N$  nach GPC von 3500 hergestellt.

## 40 Beispiel 4:

Synthese eines Oligodecens mit  $M_N = 6450$

Analog zu Beispiel 1 und 2 wurde mittels Bis(n-octadecylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid/Methylalumoxan ein Oligodecen mit

45 einem  $M_N$  nach GPC von 6450 hergestellt.

## 12

Beispiel 5:

Synthese eines Oligodecens mit  $M_N = 850$

Analog zu Beispiel 1 und 2 wurde mittels Bis(n-octadecylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid/Methylalnmoxan ein Oligodecen mit einem  $M_N$  nach GPC von 850 hergestellt.

Anwendungsbeispiele

## 10 Beispiel A:

Prüfung des Viskositäts-Temperatur-Verhaltens eines mineralischen Mehrbereichs-Motorenöls mit einem Oligodecen  $M_N = 45.000$  als Viskositätsindex-Verbesserer

15

Ein lösungsmittelraffiniertes Mehrbereichs-Motorenöl (15W/40) auf üblicher Mineralölbasis, welches folgende übliche Zusätze enthielt:

20	aschefreie Dispergatoren	5,0 %
	übliches überbasisches Sulfonat	2,8 %
	Zinkdithiophosphat	2,0 %
	übliches Antioxidant	0,4 %
	üblicher Friction Modifier	0,1 %
25	üblicher Schauminhibitor	0,002 %

wurde mit dem Oligodecen aus Beispiel 2 ( $M_N = 45.000$ ) als Viskositätsindex-Verbesserer in den unten angegebenen Mengen vermischt. Die Ergebnisse der Viskositätsbestimmungen sind in Tabelle 1

30 zusammengestellt:

Tabelle 1

35	Versuch	Konzentration des Motorenöls an Oligodecen	Viskosität bei 100°C [mm <sup>2</sup> /s]	Viskosität bei -15°C [mPa.s]
	A1	2,43 %	13,85	3850
	A2	1,80 %	12,5	3400

40

Bei allen vier Messungen wurden die durch die Normen, welche von der Mineralölindustrie aufgestellt worden sind, geforderten Werte erreicht oder im Sinne einer Übererfüllung sogar überschritten.

45

## Beispiel B

Prüfung des Viskositäts-Temperatur-Verhaltens und des Scherverhaltens eines Mehrbereichs-Getriebeöls mit einem Oligodecen  $M_N$  5 = 3500 und  $M_N$  = 6450 als Verdicker

Ein Mehrbereichs-Schaltgetriebeöl der in Tabelle 2 angegebenen Zusammensetzung wurde mit jeweils zwei verschiedenen Oligodecenen ( $M_N$  = 3500 aus Beispiel 3 und  $M_N$  = 6450 aus Beispiel 4 / B1 und B2) und zum Vergleich mit einem üblichen Polymethacrylat (B3) als Verdicker (Viskositätsindex-Verbesserer) vermischt und auf sein Viskosität- und Scherverhalten untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt:

15 Tabelle 2

	Zusammensetzung:	B1	B2	B3
	Diisononyladipat	30 %	30 %	30 %
20	übliches Poly- $\alpha$ -olefin (Viskosität: 4 mm <sup>2</sup> /s)	30,55 %	38,65 %	35,55 %
	Verdicker: Oligodecen ( $M_N$ = 3500)	32,20 %	-	-
	Verdicker: Oligodecen ( $M_N$ = 6450)	-	24,10 %	-
	Verdicker: übliches Polymethacrylat	-	-	27,20 %
25	übliche Zusätze*	7,25 %	7,25 %	7,25 %
	Viskositäten:			
	bei 100°C (Normierung) [mm <sup>2</sup> /s]	14,01	13,85	13,86
	bei -40°C (nach Brookfield) [mPa.s]	14.700	13.100	13.980
30	Scherverlust (FZG-Test nach DIN 51354)	4,2 %	8,3 %	8,5 %

\*das Paket der üblichen Zusätze war für die drei Versuche B1 bis B3 gleich und enthielt im wesentlichen Verschleißschutz-Komponenten auf Stickstoff-Phosphor-Basis, Antioxidationen und Korrosionsschutz-Komponenten.

Die zur Vergleichbarkeit erforderliche Normierung der drei Getriebeöle B1 bis B3 erfolgte durch die Einstellung auf die gleiche Viskosität bei 100°C, daher sind auch die Einsatzmengen der Verdicker unterschiedlich. Aus den Werten für die Viskosität bei -40°C kann man ablesen, daß B2 dem Vergleichsöl B3 deutlich überlegen ist. Aus den Werten für den Scherverlust ist ersichtlich, daß B1 dem Vergleichsöl B3 deutlich überlegen ist, wobei B2 und B3 in etwa gleich wirken. Je nach Anforderungsprofil an das Getriebeöl kann man also durch die Feineinstellung des Molekularge-

## 14

wichtes mehr das Tieftemperatur-Viskositätsverhalten oder mehr das Scherverhalten in der gewünschten Weise beeinflussen.

## Beispiel C

5

Prüfung des Viskositäts-Temperatur-Verhaltens eines vollsynthetischen Mehrbereichs-Motorenöls mit einem Oligodecen  $M_N = 850$  als synthetischer Schmierkomponente

- 10 Ein vollsynthetisches Mehrbereichs-Motorenöl (5W/40) der folgenden Zusammensetzung:

	synthetische Schmierkomponente	56,15 %
15	Diisononyladipat	25,0 %
	Viskositätsindex-Verbesserer auf Basis Styrol/Butadien	1,2 %
20	übliche Zusätze (aschefreie Dispergatoren, Detergentien auf Sulfonat-Basis, Zinkdithiophosphat, Antioxidant, Friction Modifier, Schauminhibitor)	17,75 %

- 25 wurde mit dem Oligodecen aus Beispiel 5 ( $M_N = 850$ / C1) und zum Vergleich mit der gleichen Menge an Poly- $\alpha$ -olefin (Viskosität:  $8\text{mm}^2/\text{s}$ / C2) als synthetischer Schmierkomponente auf sein Viskositätsverhalten untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt:

Tabelle 3

30

	Viskositäten:	C1	C2
	bei 100°C [ $\text{mm}^2/\text{s}$ ]	14,95	16,0
35	bei -25°C (CCS-Messung/hohes Schergefälle) [ $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ]	2100	2800
	bei -35°C (MRV-Messung/niedriges Schergefälle [ $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ]	7770	11.990
40	Viskositätsindex V.I.	192	172

Die Werte zeigen die deutliche Überlegenheit von C1 gegenüber dem Vergleichsöl C2.

45



## 15

Beispiel D:

Prüfung des Viskositäts-Temperatur-Verhaltens eines teilsynthetischen Mehrbereichs-Getriebeöls mit einem Oligodecen  $M_N = 850$  als  
5 synthetischer Schmierkomponente

Ein teilsynthetisches Mehrbereichs-Automatikgetriebeöl der folgenden Zusammensetzung:

- 10  
übliches Mineralöl 32,5 %  
synthetische Schmierkomponente 56,85 %  
übliche Zusätze analog zu Beispiel B (\*) 5,6 %  
15 Polyisobuten ( $M_N = 2300$ ) als 3,85 %  
Verdicker  
übliches Polymethacrylat als 1,0 %  
Verdicker  
üblicher Pour-Point-Verbesserer 0,2 %

20

wurde mit dem Oligodecen aus Beispiel 5 ( $M_N = 850$ / D1) und zum Vergleich mit der gleichen Menge an Poly- $\alpha$ -olefin (Viskosität: 8 mm<sup>2</sup>/s / D2) als synthetischer Schmierkomponente auf sein Viskositätsverhalten untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4

25

zusammengestellt:

Tabelle 4

30

Viskositäten:	D1	D2
bei 100°C [mm <sup>2</sup> /s]	8,18	7,95
bei -40°C (nach Brockfiel) [mPa.s]	16.970	30.420

- 35 Der Vergleich der Werte bei -40°C zeigt die deutliche Überlegenheit von D1 gegenüber dem Vergleichsöl D2.

40

45

## Patentansprüche

1. Verwendung von Oligodecenen, welche durch Oligomerisierung  
5 von linearem 1-Decen, wobei bis zu 40 mol-%, bezogen auf die  
Menge an linearem 1-Decen, weitere lineare C<sub>8</sub>- bis  
C<sub>12</sub>-1-Alkene mit einpolymerisiert werden können, in Gegenwart  
eines Titan-, Zirkonium- oder Hafnium-Metallocen-Katalysators  
und eines Aktivators auf Basis von aluminiumorganischen,  
10 bororganischen oder carbokationischen Verbindungen erhältlich  
sind und im Anschluß an die Oligomerisierung hydriert worden  
sein können, mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von  
500 bis 200.000 als Komponenten in Schmierstoffen.
- 15 2. Verwendung von Oligodecenen nach Anspruch 1 mit einem zahlen-  
gemittelten Molekulargewicht von 10.000 bis 200.000 als  
Viskositätsindex-Verbesserer in Mehrbereichs-Motorenölen.
3. Verwendung von Oligodecenen nach Anspruch 1 mit einem zahlen-  
20 gemittelten Molekulargewicht von 800 bis 50.000 als Verdicker  
in Mehrbereichs-Getriebeölen.
4. Verwendung von Oligodecenen nach Anspruch 1 mit einem zahlen-  
gemittelten Molekulargewicht von 500 bis 5000 als syntheti-  
25 sche Schmierkomponente in Schmierstoffen.
5. Schmierstoffe mit einem Gehalt von 0,1 bis 95 Gew.-%, bezogen  
auf den Schmierstoff, an Oligodecenen gemäß Anspruch 1.
- 30 6. Oligodecene, welche durch Oligomerisierung von linearem  
1-Decen, wobei bis zu 40 mol-%, bezogen auf die Menge an  
linearem 1-Decen, weitere lineare C<sub>8</sub>- bis C<sub>12</sub>-1-Olefine mit  
einpolymerisiert werden können, in Gegenwart eines Titan-,  
Zirkonium- oder Hafnium-Metallocen-Katalysators und eines  
35 Aktivators auf Basis von aluminiumorganischen, bororganischen  
oder carbokationischen Verbindungen erhältlich sind und im  
Anschluß an die Oligomerisierung hydriert worden sein können,  
mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 30.000 bis  
200.000.
- 40 7. Verfahren zur Herstellung von Oligodecenen gemäß Anspruch 6,  
dadurch gekennzeichnet, daß man lineares 1-Decen oder eine  
Mischung aus linearem 1-Decen und bis zu 40 mol-%, bezogen  
auf die Menge an linearem 1-Decen, weiteren linearen C<sub>8</sub>- bis  
45 C<sub>12</sub>-1-Alkenen metallocenkatalysiert oligomerisiert und  
gewünschtenfalls anschließend hydriert.

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> C10M 143/08, C10L 1/16, C07C 2/34, C08F 10/14, C07C 9/22 // C10N 20:04, 30:02, 40:04, 40:25	<b>A3</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/67347</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 29. Dezember 1999 (29.12.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/03809  <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 2. Juni 1999 (02.06.99)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 27 323.1 19. Juni 1998 (19.06.98) DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> RATH, Hans, Peter [DE/DE]; Friedhofstrasse 7, D-67269 Grünstadt (DE). MACH, Helmut [DE/DE]; Kaiserstrasse 43, D-69115 Heidelberg (DE).  <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, ZA, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> Mit internationalem Recherchenbericht.  <b>(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenbe- richts:</b> 17. Februar 2000 (17.02.00)	
		<b>(54) Title:</b> METALLOCENE-CATALYZED OLIGODECENES, THEIR PRODUCTION AND THEIR USE AS COMPONENT IN LUBRICANTS  <b>(54) Bezeichnung:</b> METALLOCENKATALYSIERT HERGESTELLTE OLIGODECENE, IHRE HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG ALS KOMPONENTEN IN SCHMIERSTOFFEN  <b>(57) Abstract</b>  The invention relates to oligodecenes which are obtained by oligomerisation of linear 1-decene, whereby up to 40 mol %, in relation to the quantity of linear 1-decene, of other linear C <sub>8</sub> -C <sub>12</sub> -1-alkenes can be included by polymerization, in the presence of a titanium, zirconium or hafnium metallocene catalyst and an activator on a basis of aluminium-organic, boron-organic or carbo-cationic compounds, and which have possibly been hydrogenated following oligomerisation. Said oligodecenes have a number average molecular weight of between 500 and 200,000. The invention further relates to their use as components in lubricants, especially motor oils and transmission oils.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Verwendung von Oligodecenen, welche durch Oligomerisierung von linearem 1-Decen, wobei bis zu 40 mol-%, bezogen auf die Menge an linearem 1-Decen, weitere lineare C <sub>8</sub> - bis C <sub>12</sub> -1-Alkene mit einpolymerisiert werden können, in Gegenwart eines Titan-, Zirkonium- oder Hafnium-Metalloccen-Katalysators und eines Aktivators auf Basis von aluminiumorganischen, bororganischen oder carbokationischen Verbindungen erhältlich sind und im Anschluß an die Oligomerisierung hydriert worden sein können, mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 500 bis 200.000 als Komponenten in Schmierstoffen, insbesondere Motorenölen und Getriebeölen.

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.  
PCT/EP 99/03809

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C10M143/08 C10L1/16 C07C2/34 C08F10/14 C07C9/22 //C10N20:04,30:02,40:04,40:25		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C10M C10L C07C C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 23751 A (SCHWEIER GUENTHER ; BASF AG (DE); ROESCH JOACHIM (DE); TANZMEIER PE) 8 August 1996 (1996-08-08) cited in the application abstract page 1, line 5 -page 1, line 18 page 2, line 7 -page 2, line 28 page 3, line 11 -page 3, line 21 page 5, line 13 -page 5, line 27 page 7, line 37 -page 7, line 40 page 8, line 1 -page 8, line 6 page 8, line 15 -page 8, line 16 --- -/--	1,4,5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;">           *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance            *E* earlier document but published on or after the international filing date            *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)            *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means            *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed         </div> <div style="width: 45%;">           *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention            *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone            *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.            *&amp;* document member of the same patent family         </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
3 December 1999	10. 12. 99	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Perakis, N

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. onal Application No

PCT/EP 99/03809

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 613 873 A (SHELL INT RESEARCH) 7 September 1994 (1994-09-07) cited in the application	1,4,5
Y	abstract page 2, line 1 -page 2, line 2 page 4, line 2 -page 4, line 17 page 4, line 26 -page 4, line 28 page 4, line 34 -page 4, line 35 page 5, line 17 -page 5, line 21 page 6, line 2 -page 6, line 8 page 6, line 31 -page 6, line 33 table 3 page 10, line 14 -page 10, line 15 ---	3
Y	US 4 282 392 A (CUPPLES BARRETT L ET AL) 4 August 1981 (1981-08-04) abstract column 1, line 11 -column 1, line 16 column 1, line 58 -column 1, line 66 column 5, line 6 -column 5, line 8 column 5, line 43 -column 5, line 46 -----	3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 99/03809

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See annex

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☒ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:  
1, 3-5
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☒

No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Search Authority found that this international application contains multiple inventions, as follows:

1. Claims Nos. 1,4,5

Oligodecenes which are obtained by oligomerisation of linear 1-decene in the presence of a titanium, zirconium or hafnium metallocene catalyst and an activator on the basis of aluminium-organic, boron-organic or carbo-cationic compounds with a numerical average weight between 500 and 200,000, preferably between 500 and 5,000, as components in lubricants, and the use thereof.

2. Claim No. 2

Use of oligodecenes with an Mn of 10,000 – 200,000, prepared according to the oligomerisation method of the first invention to which claim is laid, as viscosity index improvers in multiple viscosity motor oils.

3. Claim No. 3

Use of oligodecenes with an Mn of 800 to 50,000, prepared according to the oligomerisation method of the first invention to which claim is laid, as thickeners in multiple viscosity motor oils.

4. Claims Nos. 6,7

Use of oligodecenes with an Mn of 30,000 to 200,000, prepared according to the oligomerisation method of the first invention to which claim is laid. Method for the production thereof.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/03809

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9623751 A	08-08-1996	EP 0807096 A	19-11-1997
EP 0613873 A	07-09-1994	CA 2116070 A	24-08-1994
		FI 940809 A	24-08-1994
		JP 6316538 A	15-11-1994
US 4282392 A	04-08-1981	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03809

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C10M143/08 C10L1/16 C07C2/34 C08F10/14 C07C9/22  
//C10N20:04,30:02,40:04,40:25

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C10M C10L C07C C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>WO 96 23751 A (SCHWEIER GUENTHER ;BASF AG (DE); ROESCH JOACHIM (DE); TANZMEIER PE) 8. August 1996 (1996-08-08) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Seite 1, Zeile 5 -Seite 1, Zeile 18 Seite 2, Zeile 7 -Seite 2, Zeile 28 Seite 3, Zeile 11 -Seite 3, Zeile 21 Seite 5, Zeile 13 -Seite 5, Zeile 27 Seite 7, Zeile 37 -Seite 7, Zeile 40 Seite 8, Zeile 1 -Seite 8, Zeile 6 Seite 8, Zeile 15 -Seite 8, Zeile 16 --- -/--</p>	1,4,5



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Dezember 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10.12.99

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Perakis, N

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 613 873 A (SHELL INT RESEARCH) 7. September 1994 (1994-09-07) in der Anmeldung erwähnt	1,4,5
Y	Zusammenfassung Seite 2, Zeile 1 -Seite 2, Zeile 2 Seite 4, Zeile 2 -Seite 4, Zeile 17 Seite 4, Zeile 26 -Seite 4, Zeile 28 Seite 4, Zeile 34 -Seite 4, Zeile 35 Seite 5, Zeile 17 -Seite 5, Zeile 21 Seite 6, Zeile 2 -Seite 6, Zeile 8 Seite 6, Zeile 31 -Seite 6, Zeile 33 Tabelle 3 Seite 10, Zeile 14 -Seite 10, Zeile 15 ---	3
Y	US 4 282 392 A (CUPPLES BARRETT L ET AL) 4. August 1981 (1981-08-04) Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 11 -Spalte 1, Zeile 16 Spalte 1, Zeile 58 -Spalte 1, Zeile 66 Spalte 5, Zeile 6 -Spalte 5, Zeile 8 Spalte 5, Zeile 43 -Spalte 5, Zeile 46 -----	3

## Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☐ Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. ☐ Ansprüche Nr.  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

## Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☒ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.  
1, 3-5
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☒ Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

## WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1,4,5

Oligodecene, welche durch Oligomerisierung von linearem 1-Decen in Gegenwart eines Titan-, Zirkonium- oder Hafnium-Metallocen-Katalysators und eines Aktivators auf Basis von aluminiumorganischen, bororganischen oder carbocationischen Verbindungen erhältlich sind mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 500 bis 200.000, vorzugsweise von 500 bis 5000, als Komponenten in Schmierstoffen und ihre Verwendung als solche.

2. Anspruch : 2

Verwendung von Oligodecenen mit Mn von 10.000 bis 200.000, welche durch das Oligomerisierungsverfahren der ersten beanspruchten Erfindung vorbereitet sind, als Viskositätsindex-Verbesserer in Mehrbereichs-Motorenölen.

3. Anspruch : 3

Verwendung von Oligodecenen mit Mn von 800 bis 50.000, welche durch das Oligomerisierungsverfahren der ersten beanspruchten Erfindung vorbereitet sind, als Verdicker in Mehrbereichs-Getriebeölen.

4. Ansprüche: 6,7

Oligodecene mit Mn von 30.000 bis 200.000, welche durch das Oligomerisierungsverfahren der ersten beanspruchten Erfindung vorbereitet sind. Das Verfahren ihrer Herstellung.

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03809

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9623751 A	08-08-1996	EP 0807096 A	19-11-1997
EP 0613873 A	07-09-1994	CA 2116070 A	24-08-1994
		FI 940809 A	24-08-1994
		JP 6316538 A	15-11-1994
US 4282392 A	04-08-1981	KEINE	